

09/530196

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP98/04981

05.11.98

eku

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1997年11月 7日

REC'D 29 DEC 1998

WIPO PCT

出願番号
Application Number:

平成 9年特許願第322248号

出願人
Applicant(s):

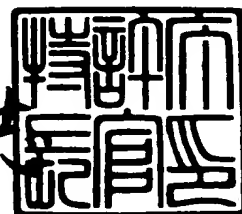
日本曹達株式会社
ニッソー樹脂株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1998年12月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

山田佐保



出証番号 出証特平10-3098358

【書類名】 特許願

【整理番号】 97YA22

【提出日】 平成 9年11月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 35/00

【発明の名称】 光触媒担持フィルムをラミネート加工してなる樹脂構造体

【請求項の数】 16

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市高田 3 4 5 日本曹達株式会社 小田原研究所内

【氏名】 木村 信夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市高田 3 4 5 日本曹達株式会社 小田原研究所内

【氏名】 深山 重道

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市高田 3 4 5 日本曹達株式会社 小田原研究所内

【氏名】 小野 和男

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町磯原 1 2 7 4 ニッソー樹脂株式会社内

【氏名】 片岡 征之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町磯原 1 2 7 4 ニッソー樹脂株式会社内

【氏名】 岡部 和次

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町磯原1274 ニッソー樹脂株式会社内

【氏名】 古茂田 義春

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代表者】 槻橋 民普

【特許出願人】

【識別番号】 593088898

【氏名又は名称】 ニッソー樹脂株式会社

【代表者】 金原 啓紀

【代理人】

【識別番号】 100107984

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣田 雅紀

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700920

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光触媒担持フィルムをラミネート加工してなる樹脂構造体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光触媒担持フィルムを、加熱加圧処理によって樹脂基体の表面にラミネート加工することにより得られ、かつ大気中温度25℃、相対湿度70%の状態ではUV-A領域の紫外線を3mW/cm²照射した時にトリオレインを5μg/cm²・日以上分解し得る光触媒活性を有することを特徴とする光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項2】 光触媒担持フィルムが、接着層を介して光触媒層が担持された高分子樹脂フィルムからなることを特徴とする請求項1記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項3】 高分子樹脂フィルムが、2種以上の樹脂フィルムをラミネート加工したフィルムであることを特徴とする請求項2記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項4】 高分子樹脂フィルムが、ポリカーボネート樹脂、2種以上のポリメチルメタクリレート樹脂又はポリアクリレート樹脂の共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、又はセロファン樹脂の中から選ばれた樹脂であることを特徴とする請求項2又は3記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項5】 高分子樹脂フィルムの膜厚が、5～200μmであることを特徴とする請求項2から4のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項6】 接着層が、硬化剤としてシランカップリング剤を含有する接着層塗布液の塗布により形成されることを特徴とする請求項2から5のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項7】 接着層塗布液として、ポリシロキサンを10～50重量%含有するシリコン変性樹脂、又は、コロイダルシリカを5～30重量%含有するシリコン変性樹脂を2～20重量%含む塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加した接着層塗布液を用いることを特徴とする請求項6記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項 8】 接着層塗布液として、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンを 1～10 重量%とシリカゾルを 0.1～5 重量%含む塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して 0.1～5 重量%添加した接着層塗布液を用いることを特徴とする請求項 6 記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項 9】 接着層の厚みが、0.5～5 μm であることを特徴とする請求項 2 から 8 のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項 10】 光触媒層が、金属酸化物ゾルを固形分として 1～10 重量%、酸化チタンゾルを固形分として 1～10 重量%含有することを特徴とする請求項 2 から 9 のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項 11】 光触媒層が、シリカゾルを 1～10 重量%、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物を 1～10 重量%、及び酸化チタンゾルを 1～10 重量%含有することを特徴とする請求項 2 から 9 のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項 12】 光触媒層の厚みが、0.1～5 μm であることを特徴とする請求項 10 又は 11 記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項 13】 樹脂基体が、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、耐衝撃性変性ポリスチレン樹脂、アクリルブタジエンスチレン共重合樹脂、の中から選ばれた樹脂であることを特徴とする請求項 1 から 12 のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項 14】 樹脂基体の形状が、板状、シート状、織布状、不織布状、樹脂含浸強化織布状、又は管状のものであることを特徴とする請求項 1 から 13 のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体。

【請求項 15】 高分子樹脂フィルムに、硬化剤としてシランカップリング

剤が添加された接着層塗布液を塗布・乾燥した後、この接着層に光触媒層塗布液を塗布・乾燥して、高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒層を担持した光触媒担持フィルムを調製し、この光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって樹脂基体の表面にラミネート加工することを特徴とする光触媒担持フィルムがラミネート加工された樹脂構造体の製造方法。

【請求項16】 請求項1から14のいずれか記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体を、少なくとも一部に使用してなる屋外看板及び屋外標示板、電話ボックス、屋外用テント生地、洗面化粧台、ユニットバス、システムキッチン、観賞魚水槽、プラスチックケース、壁紙、食品トレイ、又は包装用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、消臭、防汚、抗菌、防カビ等の効果を有する光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によってラミネート加工することにより得られる樹脂構造体及びその製造方法、並びにその応用製品に関する。

【0002】

【従来の技術】

紫外線のエネルギーによって、殺菌、有機物の分解等の各種の化学反応を進行させる光触媒として、n型半導体の酸化チタンが知られている。光触媒をガラス、金属、プラスチック、タイル等に担持する方法は種々提案されている（特開昭62-66861、特開平5-309267、EP633064、USP4888101）。しかし、光触媒を担持したフィルムをラミネートした樹脂構造体、特に広く使用されているポリカーボネート樹脂や繊維強化ポリ塩化ビニル樹脂に、触媒活性を低下させることなく光触媒を担持した光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体は知られておらず、また、かかる光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体の光触媒作用を有効に利用して消臭、防汚、抗菌、防カビ性を長期にわたって維持する方法についても報告されていない。

【0003】

従来、屋外設置したポリカーボネート製遮音壁などの樹脂構造体、ポリ塩化ビニルを含浸させた繊維強化樹脂は外気中の埃やばい煙を付着しやすく通常2～3ヶ月で黒く変色し汚染が進むため、美観を損ねるという大きな欠点を有していた。また、ポリ塩化ビニル樹脂に大量に含まれる可塑剤成分などのためにカビが発生しやすく、その対策として表面にフッ素樹脂をコートしたりする方法が取られている。しかしながら、フッ素樹脂のコートは従来から言われているように、表面の撥水性を増加させ親油性を増加させるため、ばい煙等の油分の汚れが付着しやすいものとなる欠点があった。また、酸化チタンは大気中で紫外線を照射されると親水性を発現するという性質を本来有しているが、この効果を利用して屋外設置構造体の表面を親水性にし、付着したオイルミストなどの油分を水（特に雨水）で洗い流し易くする方法も公開されている（特開昭63-100042号公報、WO96/29375）。これらは構造体表面の物性を親水性にすることにより、水が表面に濡れ易くなり、結果として油分が表面から浮き上がって流れ落ちるという現象を利用したものである。しかしながら、公開された技術による方法では表面に付着した油分の光触媒分解作用が乏しいため、ディーゼル車の排気ガス等の汚れが強固に大量に付着するという道路遮音壁では実用化に際して使用範囲の制約を受けるという大きな問題があった。

【0004】

また、WO97-134にはディップ法やスプレー法で樹脂基体上に、ポリシロキサンを添加したアクリルシリコン樹脂からなる接着層を介して、金属酸化物ゲルを含む光触媒粒子複合体からなる光触媒層を設けることにより、高い光触媒活性と優れた耐久性を維持した例が開示されている。しかしながら、公開された技術による方法は、光触媒担持フィルムの裏面に粘着剤を塗布したラミネートフィルムとすることは可能であるが、加熱加圧処理によりラミネート加工すると光触媒活性が低下してしまったり、フィルムの高速成膜時に、接着層の硬化が不十分なため光触媒塗布に問題が生じるという欠点があった。

【0005】

また、ポリエステルフィルム上にポリシロキサンを添加したアクリルシリコン樹脂からなる接着層を介して、金属酸化物ゲルを含む光触媒粒子複合体からなる

光触媒層を設けることにより、高い光触媒活性と優れた耐久性を維持した光触媒担持フィルムも上記WO97-134に公開されているが、ポリエステルフィルムは一般的には加熱加圧によるラミネート加工が非常に困難で、本発明の目的に使用することは不適當であった。

【0006】

さらに、この公開された塗布液の組成ではフィルムの高速成膜時に乾燥硬化が不十分となり易く塗布面が裏面に張りつき易いという問題があった。特に加熱加圧によりラミネート可能なフィルムは、耐熱温度や熱変形温度が100℃以下と低いものであるため、WO97-134に公開されている塗布液と塗布方法では、こうした熱ラミネート加工に適したフィルムへの高速成膜は困難である上に、光触媒活性が熱ラミネート条件によっては失われてしまうという問題点があった。また、ディップ法やスプレー法などの塗布による方法では平板状の大型樹脂基体の場合、生産設備や成膜速度、乾燥速度の制約から実際には適用困難な場合が多いという問題点があった。特に、1m幅以上の樹脂基体では大型乾燥機が必要な上に乾燥時間も熱容量の関係から30分以上必要なため生産速度も遅くコスト高になるという問題があった。

【0007】

樹脂板や塗装樹脂板に、防汚、抗菌、消臭を目的として光触媒を担持させる場合、接着層を介して光触媒層を設けた構造を有する光触媒構造体を直接それら樹脂板等の表面に設けることも一つの方法として考えられる。しかしながらこの方法では、塗布後の乾燥処理時間がフィルム成膜の場合と比較して非常に長く必要で、フィルム成膜の場合秒単位の乾燥処理時間であるのに対して樹脂板への直接成膜では熱容量の問題もあり最低でも分単位の処理時間であり、平坦な面であればフィルムをラミネート加工する時間を考慮してもフィルムラミネートの方が生産性が高いこと、接着層や光触媒層の塗布液のpHによっては塗布乾燥時に樹脂基体が浸食されてしまうこと、樹脂基体への塗布加工は1m幅以上の大型になると、ディップ塗布にしろスプレー塗布にしろ均一に成膜することは困難で膜の厚みムラが生じやすいことなどの問題があり、適用可能な樹脂基体の種類や大きさに制限を受けるという欠点があった。

【0008】

【発明が解決すべき課題】

本発明の課題は、優れた消臭、防汚、抗菌、防カビ等の効果を有する光触媒担持フィルムがラミネート加工された樹脂構造体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために、光触媒を担持した透明なフィルムを効率良く高速で熱ラミネート加工できること、光触媒活性が光触媒を担持したフィルムを熱ラミネート加工することにより低下しないこと、高速ラミネート加工が可能な材質のフィルムに光触媒を生産性良く担持できること、などの検討項目について鋭意研究を重ね、大気中温度25℃、相対湿度70%の状態ではUV-A領域の紫外線を3 mW/cm² 照射した時にトリオレインを5 μg/cm²・日以上分解し得る光触媒活性を有する高分子樹脂フィルムを加熱加圧処理によって樹脂基体表面にラミネート加工することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち本発明は、接着層を介して光触媒層が担持された高分子樹脂フィルムからなる光触媒担持フィルムを、加熱加圧処理によって樹脂基体の表面にラミネート加工することにより得られ、かつ大気中温度25℃、相対湿度70%の状態ではUV-A領域の紫外線を3 mW/cm² 照射した時にトリオレインを5 μg/cm²・日以上分解し得る光触媒活性を有することを特徴とする光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体に関する。

【0011】

また本発明は、上記高分子樹脂フィルムが2種以上の樹脂フィルムをラミネート加工したフィルムであること、上記高分子樹脂フィルムがポリカーボネート樹脂、2種以上のポリメチルメタクリレート樹脂又はポリアクリレート樹脂の共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、又はセロファン樹脂の中から選ばれた樹脂であること、上記高分子樹脂フィルムの膜厚が5～200 μmであること、上記接着層が硬化剤としてシランカップリング剤を含有する接着層塗布液の塗布により形成

されること、上記接着層塗布液としてポリシロキサンを10～50重量%含有するシリコン変性樹脂又はコロイダルシリカを5～30重量%含有するシリコン変性樹脂を2～20重量%含む塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加した接着層塗布液を用いること、また上記接着層塗布液としてモノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンを1～10重量%とシリカゾルを0.1～5重量%含む塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加した接着層塗布液を用いること、上記接着層の厚みが0.5～5 μ mであること、上記光触媒層が金属酸化物ゾルを固形分として1～10重量%、酸化チタンゾルを固形分として1～10重量%含有すること、上記光触媒層がシリカゾルを1～10重量%、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物を1～10重量%、及び酸化チタンゾルを1～10重量%含有することを特徴とした、上記光触媒層の厚みが0.1～5 μ mであること、上記樹脂基体がポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、耐衝撃性変性ポリスチレン樹脂、アクリルブタジエンスチレン共重合樹脂、の中から選ばれた樹脂であること、あるいは樹脂基体の形状が、板状、シート状、織布状、不織布状、樹脂含浸強化織布状、又は管状のものであること、をそれぞれ特徴とする前記の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体に関する。

【0012】

そしてまた本発明は、高分子樹脂フィルムに、硬化剤としてシランカップリング剤が添加された接着層塗布液を塗布・乾燥した後、この接着層に光触媒層塗布液を塗布乾燥して、高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒層を担持した光触媒担持フィルムを調製し、この光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって樹脂基体の表面にラミネート加工することを特徴とする光触媒担持フィルムがラミネート加工された樹脂構造体の製造方法に関する。

【0013】

さらに本発明は、上記記載の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体を、少なくとも一部に使用してなる屋外看板及び屋外標示板、電話ボックス

、屋外用テント生地、洗面化粧台、ユニットバス、システムキッチン、観賞魚水槽、プラスチックケース、壁紙、食品トレー、又は包装用フィルムに関する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の光触媒担持フィルムがラミネート加工された樹脂構造体は、例えば高分子樹脂フィルムに、硬化剤としてシランカップリング剤が添加された接着層塗布液を塗布・乾燥した後、この接着層に光触媒層塗布液を塗布乾燥して、高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒層を担持した光触媒担持フィルムを調製し、この光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって樹脂基体の表面にラミネート加工することにより製造することができる。本発明の光触媒担持フィルムがラミネート加工された樹脂構造体の断面の模式図を図1に示す。

【0015】

本発明における高分子樹脂フィルムとしては、その材質としてポリカーボネート樹脂、2種以上のポリメチルメタクリレート樹脂又はポリアクリレート樹脂の共重合樹脂、ナイロン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セロファン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、酢酸ビニル-エチレン共重合体樹脂、又はエチレン-ビニルアルコール共重合体樹脂、の中から選ばれた樹脂からなるフィルムを挙げることができ、また、接着層や光触媒層を塗布成膜する際に、フィルムが伸びたりシワがよったりして均一で均質な光触媒担持フィルムが得られない場合は好ましくないことから、塗布加工時の成膜機械のテンションに耐える引張伸度と弾性率を維持できる材質や厚みを有するものが好ましい。

【0016】

これらの中でも、ポリカーボネート樹脂、2種以上のポリメチルメタクリレート樹脂又はポリアクリレート樹脂の共重合樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、又はセロファン樹脂からなるフィルムが特に好ましく使用でき、これらの樹脂を使用した光触媒担持フィルムは光触媒活性、耐久性、成膜性、ラミネート加工性、価格等の面で優れているといえる。また、これらのフィルムの2種以上をラミネート加工して得られるフィルムを使用することにより、光触媒を担持するフィルムの有

すべき特性、特に耐候性、耐熱性、透湿性を大きく向上させることも可能で、使用する環境に応じて光触媒を担持するフィルムの特性を設計し変更できることは実用化に際して極めて有利である。

【0017】

使用する高分子樹脂フィルムの膜厚としては、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下の膜厚では本発明の接着層と光触媒層の成膜が困難となり、 $200 \mu\text{m}$ 以上ではラミネート加工が困難になったりコスト増になる場合もあるため好ましくない。

【0018】

本発明において、樹脂基体にラミネート加工される光触媒担持高分子樹脂フィルムは、図1に示すように、光触媒層とフィルムとの間に接着層を設けた構造を有している。そして、この光触媒層とフィルムとの間に設けられる接着層は、接着層塗布液をフィルム上に塗布・乾燥することにより形成され、光触媒層をフィルムに強固に接着させる作用と、フィルムもしくはフィルムをラミネートした高分子樹脂から拡散する可塑剤成分による光触媒活性の低下を防ぐとともに、光触媒作用によるフィルムの劣化を防ぐ作用を有しており、また接着層自身が光触媒作用による劣化を受けにくいという特徴を有している。

【0019】

本発明における接着層塗布液としては、硬化剤としてのシランカップリング剤を含むものが特に好ましく、シランカップリング剤を接着層塗布液に含有せしめることにより、フィルム成膜時の接着層の硬化を促進させフィルムが裏面に張り付くことなく巻取ることを可能とし、高速成膜が可能になるばかりか、光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって樹脂基体の表面にラミネート加工する場合における光触媒活性の低下を防止し、ラミネート加工前の光触媒担持フィルムが有する光触媒活性を維持することができる。

【0020】

本発明における接着層塗布液として、例えば、ポリシロキサンを10～50重量%含有するシリコン変性樹脂、又は、コロイダルシリカを5～30重量%含有するシリコン変性樹脂を2～20重量%含む塗布液に、硬化剤としてシランカッ

プリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加してなる塗布液を例示することができる。

【0021】

ポリシロキサン含有量が10重量%未満のアクリルシリコン樹脂やエポキシシリコン樹脂などのシリコン変性樹脂、もしくは、コロイダルシリカ含有量が5重量%未満のシリコン変性樹脂では、光照射時の光触媒層の接着が悪くなり、また、屋外などの紫外線強度が強い場所では接着層が光触媒により劣化し、光触媒層が剥離し易くなる。他方、ポリシロキサン含有量が50重量%を超えたり、あるいは、コロイダルシリカ含有量が30重量%を超えるシリコン変性樹脂では、接着層と担体との接着が悪くなったり、接着層が多孔質となったり、基材フィルムと接着層との間の接着性が悪くなったりして、光触媒はフィルムより剥離し易くなる。

【0022】

また、本発明における接着層塗布液として、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンとシリカゾルとの塗布液に、硬化剤としてシランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加してなる塗布液を例示することができる。使用できるモノアルキルトリメトキシシランとしては、モノメチルトリメトキシシラン、モノエチルトリメトキシシランが好ましい。また、シリカゾルとしては一次粒子径の細かいものが好ましく、特に透明なフィルムを得る場合には20nm以下のものが好ましい。塗布液には、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物であるポリシロキサンを1～10重量%とシリカゾルを0.1～5重量%を含有させることが、接着性、触媒活性の面から好ましい。モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物とシリカゾルとの割合は、重量比で20/80～60/40が好ましく、また硬化促進のため鉍酸などの酸触媒を添加することもできる。

【0023】

そして、接着層塗布液が、ポリシロキサンのシリコン変性樹脂やコロイダルシリカーシリコン変性樹脂の場合でも、またモノアルキルトリメトキシシランのシリカゾルの場合でも、硬化剤として添加するシランカップリング剤はこれら塗布

液に対して0.1～5重量%添加することが望ましい。シランカップリング剤の添加量が塗布液に対して0.1重量%未満では、フィルム成膜時に乾燥後巻取りする際に塗布面がフィルム裏面に張りつくブロッキング現象が生じて光触媒層の塗布が困難となるため好ましくない。他方、シランカップリング剤の添加量が塗布液に対して5重量%以上では、硬化が速くなりすぎたり、成膜途中に液がゲル化するなどの現象が生ずるため好ましくない。また、シランカップリング剤を塗布液に対して0.1～5重量%添加することにより、光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって樹脂基体の表面にラミネート加工する場合における光触媒活性が低下することなく、ラミネート加工前の光触媒担持フィルムが有する光触媒活性を維持することができる。

【0024】

シランカップリング剤としては、一般式： $\text{RSi}(\text{X})_3$ や $(\text{R})_2\text{Si}(\text{X})_2$ など（但し、Rは有機性官能基を、Xは塩素原子又はアルコキシ基を示す。）で示されるものが使用可能であり、式中Rは、メチル基、エチル基、ビニル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピル基、 γ -クロロプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基などを表し、式中Xは、塩素原子の他、メトキシ基、エトキシ基、 β -メトキシエトキシ基などのC1～C5のアルコキシ基などを表す。

【0025】

また、接着層に、光触媒作用による劣化を抑える目的で、光安定化剤及び／又は紫外線吸収剤等を混合することにより、その耐久性を向上させることができる。光安定化剤としてはヒンダードアミン系が好ましいが、その他の光安定化剤も使用することができる。紫外線吸収剤としてはトリアゾール系などの紫外線吸収剤が使用できる。添加量は、接着層塗布液に対して0.005重量%以上10重量%以下、好ましくは0.01重量%以上5重量%以下である。接着層中に光安定化剤もしくは紫外線吸収剤を添加することにより、光触媒を担持する高分子樹脂フィルムの耐候性を向上させることも可能となり、特に屋外で使用する場合は有利である。接着層塗布液中に界面活性剤を0.00001重量%～0.1重量

%添加することによっても良好な光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造物とすることができる。

【0026】

接着層をフィルムに塗布する方法としては、接着層塗布液をグラビア印刷法、マイクログラビア印刷法、コンマコート法、ロールコート法、リバースロールコート法、バーコート法、キスコート法、フローコート法でコートし、乾燥する方法を例示することができる。乾燥温度は、塗布方法や溶媒やフィルムの樹脂の種類やフィルムの厚みによっても異なるが、一般的には150℃以下が望ましい。

【0027】

また、接着層の厚さは、0.5 μm 以上が望ましい。0.5 μm より薄い場合は、光触媒層を強固にフィルムに接着させる効果に乏しく、長期間の使用において光触媒層が剥離したりしやすくなるため好ましくない。また、接着層の厚みが厚い場合は特に問題はないものの、成膜時の乾燥が不十分になるため、成膜のムラが発生しやすくなったり、成膜コストが上昇するため実際的には5 μm 以下が好ましい。

【0028】

本発明における樹脂基体にラミネート加工する光触媒担持高分子樹脂フィルムは、図1に示すように、接着層の上に光触媒層を設けた構造を有している。光触媒層は、例えば、金属酸化物ゾルを固形分として1～10重量%、酸化チタンゾルを固形分として1～10重量%含有する光触媒層塗布液を接着層上に塗布乾燥して形成することができる。光触媒層塗布液中の金属酸化物ゾルは、酸化チタンゾルを固着し接着層と強固に接着させるだけでなく、金属酸化物ゾルを乾燥して得られるゲルが多孔質であることから吸着性をもっており、光触媒活性を高める効果も有している。この金属酸化物ゾルと酸化チタンゾルの光触媒塗布液中での比率は、25/75～95/5が好ましい。金属酸化物ゾルが25%以下では接着層との接着が不十分となり、他方95%以上では光触媒活性が不十分となる。また、金属酸化物ゾルを乾燥して得られるゲルの比表面積が100 m^2/g 以上あると、接着性はより強固になり、触媒活性も向上する。材質としては、ケイ素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ニオブウム、タン

タラム、タングステンの金属の酸化物ゾルがよく、また、これらを混合したゾルや、共沈法などの方法で作られる複合酸化物ゾルを使用してもよい。

【0029】

金属酸化物ゾルを酸化チタンゾルと混合する場合、ゾルの状態で混合するか、あるいはゾルを調製する前の原料の段階で混合するのが望ましい。ゾルを調製する方法には、金属塩を加水分解する方法、中和分解する方法、イオン交換する方法、金属アルコキシドを加水分解する方法等があるが、ゾルの中に酸化チタンゾルが均一に分散された状態で得られるものであればいずれの方法も使用可能である。しかし、ゾル中に多量の不純物が存在すると、光触媒の接着性や触媒活性に悪影響を与えるので、不純物の少ないゾルを用いる方が好ましい。特に、ゾルを乾燥したゲルの中に有機物が5%以上存在すると、光触媒活性が低下する。特に、ジルコニウムやアルミニウムの酸化物ゾルを含む光触媒層を使用する場合は、水道水中での15分間の耐沸騰水性試験後のテープ剥離試験に合格したり、5%炭酸ナトリウム水溶液中への168時間浸漬試験後のテープ剥離試験に合格するものが得られるため特に好ましい。

【0030】

また、光触媒層として、シリカゾルを1~10重量%、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物を1~10重量%、及び、酸化チタンゾルを1~10重量%含む混合液からなる光触媒層塗布液を接着層上に塗布乾燥して得られるものも特に好ましく使用できる。モノアルキルトリメトキシシランとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが特に好ましく使用できる。シリカゾルと、モノアルキルトリメトキシシラン又はその加水分解生成物との混合比率は、重量比で100/0~60/40が好ましく、酸化チタンゾルとこれらの珪素化合物成分の比率は、酸化チタン/珪素化合物の重量比で5/95~75/25が好ましい。珪素化合物の比率が95%以上では光触媒活性が低下するし、25%以下では接着層への接着性が低下する。

【0031】

光触媒層中の光触媒としては、 TiO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 CdS 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 BaTiO_3 、 K_2NbO_3 、 Fe_2O_3 、 Ta_2O_5

5、 WO_3 、 SnO_2 、 Bi_2O_3 、 NiO 、 Cu_2O 、 SiC 、 SiO_2 、 MoS_2 、 InPb 、 RuO_2 、 CeO_2 などを例示することができ、またこれらの光触媒にPt、Rh、 RuO_2 、Nb、Cu、Sn、NiOなどの金属及び金属酸化物を添加した公知のものが全て使用できる。光触媒層中の光触媒の含有量は、多くなるほど触媒活性が高くなるが、接着性の点から75重量%以下が好ましい。抗菌性や防カビ性をさらに向上させるため、光触媒層中に酸化チタン光触媒に対して0.05～5重量%の銀や銅の金属もしくは金属化合物を添加することもできる。添加量が0.05重量%以下では抗菌／防カビ性の向上効果に乏しく、5重量%以上では光触媒層が変色したりするという現象が生じるためフィルムをラミネートした樹脂の色や柄によっては使用が困難になる場合もある。

【0032】

光触媒層を接着層上に形成するには、金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾル溶液中に光触媒を分散した懸濁液を用い、前記接着層を形成するのと同様のコート法でコートすることができる。金属酸化物ゾルもしくは金属水酸化物ゾルの前駆体溶液の状態で光触媒を分散し、コート時に加水分解や中和分解してゾル化もしくはゲル化させてもよい。ゾルを使用する場合には、安定化のために、酸やアルカリの解膠剤等が添加されていてもよい。また、ゾル懸濁液中に光触媒に対し、5重量%以下の界面活性剤やシランカップリング剤などを添加して、接着性や操作性をよくすることもできるが、光触媒層におけるシランカップリング剤の添加では、光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって樹脂基体の表面にラミネート加工する場合における光触媒活性の低下を防止し、ラミネート加工前の光触媒担持フィルムが有する光触媒活性を維持することができない。光触媒層形成時の乾燥温度としては、塗布方法やフィルムの樹脂の材質及び接着層中の樹脂材質によっても異なるが、一般的に150℃以下が好ましい。

【0033】

光触媒層は、その厚みが厚いほど活性が高いが、5 μm 以上になるとほとんど変わらなくなる。5 μm 以下であっても高い触媒活性を示し、透光性を示して触媒層が目立たなくなるが、厚さが0.1 μm 以下になると透光性はよくなるものの、光触媒が利用する紫外線をも透過してしまうために、高い活性は望めなくな

る。光触媒層の厚さを $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下にし、しかも、結晶粒子径が 40nm 以下の光触媒粒子及び比表面積 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上の金属酸化物ゲルもしくは金属水酸化物ゲルを用いると、高い光触媒活性を有し、ベースフィルムをラミネートした樹脂基体の風合いを損なうことがないので美観の上でも好ましい。

【0034】

本発明において光触媒担持フィルムが加熱加圧処理によりラミネート加工される樹脂基体としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、変性ポリスチレン樹脂、耐衝撃性ポリスチレン樹脂、アクリルブタジエンスチレン共重合樹脂、の中から選ばれた樹脂からなるものを例示することができる。また、樹脂基体の形状としては、板状、シート状、織布状、不織布状、樹脂含浸強化織布状、管状等光触媒担持フィルムをラミネート加工できるのものであればどのような形状のものでもよい。

【0035】

光触媒担持高分子樹脂フィルムを各種樹脂基体にラミネートする方法としては、熱ロールなどで加熱加圧しながら樹脂板や塗装樹脂板等の樹脂基体にラミネートする方法や、樹脂板、塗装樹脂板、樹脂被覆樹脂板等の樹脂基体の製造時の加熱処理の熱を利用した加熱加圧処理による光触媒担持高分子樹脂フィルムをラミネートする方法などが工業的に効率よく製造できるため好ましい。すなわち、樹脂基体に光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によってラミネート加工するには、ベースフィルムの樹脂の材質や樹脂基体の材質にもよるが、通常 $60^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で短時間加熱加圧処理するラミネート方法、樹脂構造体となる樹脂基体の押し出し成型時の余熱を利用してプレスするラミネート方法、熱ロールを通したり熱プレスで処理するラミネート方法などを採用することが好ましい。

【0036】

また、加熱加圧処理する樹脂基体の表面を、コロナ放電処理や紫外線照射処理を行ったり、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系の接着剤をプライマー層として塗布乾燥したりして得られる基体を使用することにより、より一層熱ラミネート加工品のフィルム密着性、耐久性を高めることができる。樹脂板もしくは塗装

樹脂板等の樹脂基体の材質と光触媒を担持したフィルムの材質に応じた適正な温度・圧力・時間を選択することで、長期に使用した場合にも耐久性に優れかつ光触媒活性を維持できる樹脂構造体を得ることができる。また、本発明においては、ラミネート加工に加熱加圧処理を採用することから、光触媒層が接着層に非常に強固に固着し、加熱加圧処理前に比較して、耐久性、密着性、耐剥離性が向上するという利点がある。

【0037】

本発明における光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によってラミネート加工した樹脂構造体は、大気中温度25℃、相対湿度70%の状態ではUV-A領域(400~315nm)の紫外線を3mW/cm²照射した時にトリオレインを5μg/cm²・日以上分解しうるものとなっている。本発明による光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体は、紫外線強度3mW/cm²のブラックライトの光を温度40℃、相対湿度90%のもとで1000時間照射した後でも、JIS K 5400の碁盤目テープ法で調べた光触媒層の付着性が、評価点数6点以上を維持するような高耐久性を示す物も得られる。

【0038】

本発明による接着層と光触媒層を設けた光触媒担持フィルムは、生産性も高く毎分数十m以上の速度で成膜できる上に、この光触媒担持フィルムを各種樹脂基体にラミネート加工する際も加工条件を最適化することによって毎分m以上の高速度で加工できる。したがって、単に樹脂基体に通常のディップ法やスプレー法やロールコート法によって光触媒層を塗布乾燥する方式に比べて格段に速い速度での成膜が可能になり、生産効率や膜厚の均一性などの成膜品質の向上の面で非常に大きな利点を有している。また、本発明によって得られる光触媒フィルムをラミネートした樹脂構造体は、光触媒フィルムをラミネート後に樹脂基体をプレス加工して成形したり、カットして切断することにより、複雑形状の樹脂加工製品とすることができるため、その応用範囲は極めて広い。

【0039】

本発明の光触媒担持高分子樹脂フィルムをラミネート加工した樹脂構造体は、広く一般建築用材料や屋外設置構造体材料として、例えば屋外広告塔、道路遮音

壁、道路脇電話ボックス、道路標識などの道路関連の設備構造体、浴室・トイレや洗面所・台所などの場所における樹脂成形品、例えば洗面化粧台、ユニットバス、システムキッチン、便器、各種シンクなどの家庭用機器の表面建材として使用することができる。

【0040】

また、本発明の光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体は、屋外看板に使用されているポリ塩化ビニル製のマーキングフィルムで製作した看板、電車・バスなどの輸送体の樹脂製の窓、屋外使用のテント生地、野積みシート、テント倉庫、商店等の軒だし日よけ、各種アーケードのテント屋根、展示会パビリオン等のテント屋根や側面のテント覆い、ガソリンスタンドの屋根や側面の覆い、防水保護シート、防雪シート、エアードーム、プールカバーなどに使用することができる上に、光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体を木材やモルタルの表面に設置し、病院・老人保健施設の壁、ドア、天井、備品等に使用することもできる。このように、本発明の光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体は、消臭、防汚、抗菌、防カビの作用を必要とする多くの箇所に使用することができ、その優れた消臭性、防汚性、抗菌性、防カビ性により、長期にわたって表面を美しい状態に維持することができる。

【0041】

そして、本発明の光触媒を担持したフィルムをラミネートした樹脂構造体を、屋外表示板や屋外看板、屋外用テント生地、電話ボックス等に使用した場合は、このフィルムが有する優れた光触媒分解活性により排気ガス等に含まれるばい煙や油煙が分解されるため、それらの接着作用によって表面に付着している埃や塵、砂、粘土などが取れ易くなり風雨などで落とされてしまい、結果として汚れにくいものとなる。また、アクリル板製水槽に本発明による光触媒担持高分子樹脂フィルムをラミネート加工したものを使用した場合は、蛍光灯から放射される紫外線によって水槽の内面に付着した有機物や菌が分解されて、表面の水垢による汚れが少なくなり汚れが目立たなくなる。本発明による光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂板は、厨房、トイレ、浴室で使用されるシステムキッチン、洗面化粧台、ユニットバスの素材としても好適に使用でき、こうした場所における

比較的少ない紫外線を利用しても防汚・抗菌機能を発揮させることができるため好ましい。冷蔵庫、洗濯機、パソコン、ラジオ・テレビなどの家庭用電気製品の樹脂製の筐体表面、及び食器カゴや調味料ケースなどの各種プラスチックケースの表面に本発明による光触媒担持高分子樹脂フィルムをラミネート加工したものを使用した場合は、室内環境で照射される紫外線量は少ないものの室内に浮遊するオイルミストや手指の接触による皮脂成分が光触媒分解作用により徐々に分解され、結果的に表面に付着する手垢や黒ずみが減少するという優れた効果が奏される。

【0042】

【実施例】

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1 光触媒担持フィルムの製造

三菱レイヨン（株）製アクリル樹脂フィルム「アクリプレンHBS-006」厚み50 μ mのフィルムに、康井精機（株）製マイクログラビア印刷機を使用して接着層塗布液と光触媒層塗布液を塗布した。シリコン含有量3m o 1%のアクリルシリコン樹脂を固形分として8重量%含むエタノール-酢酸エチル（50/50重量比）溶液に、ポリシロキサンとしてコルコート（株）製メチルシリケートMS51の20%エタノール溶液をアクリルシリコン樹脂に対して固形分として35重量%と、シランカップリング剤として γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを塗布液中に1重量%とを添加し、接着層の塗布液とした。20m/分の速度で温度60℃で接着層を成膜後、室温下放冷した。界面活性剤の存在下、水-エタノール50/50の重量比の液に酸化チタン含有量10重量%になるよう硝酸酸性チタニアゾルを分散させたものに、同じく水-エタノール50/50の重量比の液に酸化珪素含有量10重量%になるよう硝酸酸性シリカゾルを分散させたものを等量加え、光触媒層塗布液を調整した。この液を使用して接着層と同様の条件で成膜し光触媒層を担持させ、光触媒担持フィルム（A）とした。同様な方法で、接着層と光触媒層を成膜温度と乾燥条件を変えて他のフィルム材質に成膜し、鐘淵化学（株）製アクリル系フィルム「サンデュレン 008N

CTJ 50 μ m厚 (B)、住友ベークライト製硬質塩ビフィルム50 μ m厚 (C)、を使用して光触媒担持フィルムを作成した。

【0043】

実施例2 光触媒担持フィルムをラミネートしたポリカーボネート樹脂

実施例1で得られた光触媒担持フィルム(A)を、東洋精機製作所製の熱板プレス装置を使用して、室温で圧力50 kg/cm^2 を10秒間加える操作を5回繰り返してエア抜きを行った後、120℃に昇温して50 kg/cm^2 で2分、同じ温度で100 kg/cm^2 で2分、150 kg/cm^2 で1分の温度圧力で加熱加圧した後、加圧したまま50℃以下に冷却して、筒中プラスチック(株)製ポリカーボネート樹脂板ポリカエースEC100の3mm厚みを10×10cm角に切り出したものに張りつけ光触媒担持フィルムをラミネートしたポリカーボネート板とした。このサンプルの可視光に対するヘイズ率は0.7%、全光線透過率は90.2%であり極めて透明性の高いものであった。(サンプル1)

【0044】

実施例3 光触媒担持フィルムをラミネートした塩化ビニル樹脂

実施例1で得られた光触媒担持フィルム(C)を、実施例2と同じ方法と条件で、積水化学(株)製透明硬質ポリ塩化ビニル樹脂板の3mm厚みを10×10cm角に切り出したものに張りつけ光触媒フィルムをラミネートした硬質塩化ビニル板とした。(サンプル2)

【0045】

実施例4 光触媒担持フィルムをラミネートしたアクリル樹脂

実施例1で得られた光触媒担持フィルム(A)を、実施例2と同一の装置により旭化成(株)製アクリル板デラグラスA No. 999の3mm厚みを10×10cm角に切り出したものに張りつけ、加熱プレス装置を使用して、140℃で10分間160 kg/cm^2 の圧力で熱プレスして光触媒フィルムをラミネートしたアクリル樹脂板とした。(サンプル3)

【0046】

実施例5 光触媒担持フィルムをラミネートしたABS樹脂

実施例1で得られた光触媒担持フィルム(B)の裏面に、宇部サイコン(株)

製ABS樹脂サイクラックEX215の3mm厚みの板を10×10cm角に切り出したものに張りつけ加熱プレス装置を使用して、120℃で10分間160kg/cm²の圧力で熱プレスして光触媒フィルムをラミネートしたABS樹脂板とした。(サンプル4)

【0047】

実施例6 光触媒担持フィルムをラミネートしたHIPS樹脂

実施例1で得られた光触媒担持フィルム(B)の裏面に、出光石油化学(株)製HIPS樹脂出光スチロールHT-54の3mm厚みの板を10×10cm角に切り出したものに張りつけ加熱プレス装置を使用して、100℃で10分間160kg/cm²の圧力で熱プレスして光触媒フィルムをラミネートしたABS樹脂板とした。(サンプル5)

【0048】

実施例7 銅添加光触媒担持フィルムをラミネートした塩化ビニル樹脂

実施例1において、光触媒層の塗布液中に、酸化チタンに対して0.01重量%の硝酸銅水和物を添加溶解したものを使用すること以外は実施例1と同様な方法と装置により、三菱レイヨン(株)製アクリル系フィルム「アクリプレンHBS-006」の50μm厚みのフィルムをベースフィルムとする光触媒担持フィルムを作成した。この光触媒担持アクリル樹脂系フィルムを、実施例3と同じ方法と条件で積水化学(株)製透明硬質ポリ塩化ビニル樹脂板の3mm厚みを10×10cm角に切り出したものに張りつけ銅添加光触媒フィルムラミネートした硬質塩化ビニル板とした。(サンプル6)

【0049】

実施例8 光触媒フィルムをラミネートしたABS樹脂板を使用した洗面化粧台

実施例5で使用したのと同じ光触媒担持フィルムとABS樹脂を使用し、熱ロールラミネート装置を使用してニップ圧力3kg/cm、ラミネーションロールでのシート表面温度130℃、シート送り速度10m/分でラミネートしたABS樹脂板を使用して、洗面化粧台の下部の観音開き戸を試作した。評価にはこの板から5×5cmに切りだした試料を使用した。(サンプル7)

【0050】

実施例9 光触媒フィルムをラミネートしたアクリル板を使用した屋外看板
アクリル樹脂板に住友3M社製の屋外表示板用の着色塩化ビニル製マーキングフィルムで看板用の文字型に切り抜いたものを貼り付け、その上に実施例1で試作した光触媒担持フィルム(C)を、実施例8と同様の方法によりニップ圧力3kg/cm、ラミネーションロールでのシート表面温度120℃、シート送り速度10m/分でラミネートしたアクリル樹脂板を使用した屋外看板を試作した。評価にはこの板から5×5cmに切りだした試料を使用した。(サンプル8)

【0051】

実施例10 光触媒フィルムをラミネートしたポリエステル板からなるユニットバス

ポリエステル樹脂板に実施例1で試作した光触媒担持フィルム(C)を、実施例8と同様の方法によりニップ圧力3kg/cm、ラミネーションロールでのシート表面温度120℃、シート送り速度10m/分でラミネートしたポリエステル樹脂板を使用したユニットバス用樹脂板を試作した。評価にはこの板から5×5cmに切りだした試料を使用した。(サンプル9)

【0052】

実施例11 光触媒フィルムをラミネートしたアクリル板からなる水槽

アクリル樹脂板に、実施例1で試作した光触媒フィルム(C)を熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力3kg/cm、ラミネーションロールでのシート表面温度120℃、シート送り速度10m/分でラミネートしたアクリル樹脂板を製造した。この光触媒担持フィルムをラミネート加工したアクリル樹脂板を使用して水槽を試作した。評価にはこの板から5×5cmに切りだした試料を使用した。(サンプル10)

【0053】

実施例12

光触媒フィルムをラミネートしたHIPS板からなるシステムキッチン用収納扉HIPS樹脂板に、実施例1で製造した光触媒フィルム(C)を熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力3kg/cm、ラミネーションロールでのシー

ト表面温度120℃、シート送り速度10m/分でラミネートしたHIPS樹脂板を製造した。この光触媒担持フィルムをラミネート加工したHIPS樹脂板を使用してシステムキッチン用収納扉を試作した。30cm×30cmのサンプルを既存のシステムキッチンの扉に貼っておいた所、6ヶ月経過後で光触媒フィルムをラミネートしたHIPS板を張り付けた部分の耐汚染性を分光色差計で測定した変色度で見た評価では、 ΔE の変化値で4.5であったのに対して、光触媒フィルムをラミネートしていない壁紙の部分は、 ΔE の変化値で16.5であり、汚染がより進行していた。

【0054】

実施例13 光触媒フィルムをラミネートした塩ビシートからなる壁紙

発泡剤を添加した壁紙用塩ビシートに、実施例1で製造した光触媒フィルム(C)をエンボスロールを取り付けた熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力3kg/cm、エンボスロールでのシート表面温度140℃、シート送り速度10m/分でラミネートした発泡塩ビ壁紙を製造した。1m×1mのサンプルを室内の壁に貼っておいた所、6ヶ月経過後で光触媒フィルムをラミネートした壁紙を張り付けた部分の耐汚染性を分光色差計で測定した変色度で見た評価では、 ΔE の変化値で6.5であったのに対して、光触媒フィルムをラミネートしていない壁紙の部分は、 ΔE の変化値で26.5であり、汚染がより進行していた。

【0055】

実施例14 光触媒フィルムをラミネートした食品トレー

厚さ0.5mmのポリプロピレンシートの表面をコロナ放電処理した面にウレタン系接着剤を塗布した後、実施例1で試作した光触媒フィルム(A)を熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力3kg/cm、ラミネーションロールでのシート表面温度140℃、シート送り速度10m/分で光触媒フィルムをラミネートしたポリプロピレンシートを製造した。このシートを更に加熱プレス加工して、食品販売用のトレーを試作した。このトレー(縦25cm×横10cm×深さ3cm)に牛肉200gを入れポリエチレンのラップフィルムで覆い温度20℃の恒温槽中で10Wの蛍光灯を4本15cmの距離で照射した中に入れ、

光触媒フィルムをラミネートしていないポリプロピレン製のトレーに同様に牛肉を入れたものと一緒に保管した。光触媒フィルムをラミネートしていないトレーのものは、4時間経過後で既に黒く変色し少し腐敗臭がしたのに対して、光触媒フィルムをラミネートしたものでは4時間経過後でも殆ど腐敗臭はなく変色の程度も少なかった。

【0056】

実施例15 光触媒フィルムをラミネートした包装用フィルム

ポリエチレンフィルムの表面を実施例14と同様にコロナ放電処理しアクリル系接着剤を塗布した後に、実施例1で試作した光触媒フィルム(A)を熱ロールラミネート装置を使用して、ニップ圧力3kg/cm、ラミネーションロールのシート表面温度130℃、シート送り速度10m/分で光触媒フィルムをラミネートしたポリエチレンシートを製造した。このポリエチレンシートを使用して、ほうれん草を1束つつみ、15Wの蛍光灯3本照射下で、光触媒フィルムをラミネートしていないポリエチレンフィルムでつつんだほうれん草と比較した。4時間経過後では光触媒フィルムでラミネートしたポリエチレンフィルムで包んだほうれん草は殆ど変色がなかったのに対して、光触媒フィルムをラミネートしていないポリエチレンフィルムでつつんだほうれん草は、濃い緑色に変色し萎れていた。ほうれん草から発散されるエチレンガスが分解されたためと考えられる。

【0057】

比較例1

三菱レイヨン(株)製アクリル系フィルム「アクリブレンHBS-006」厚み50μmのフィルムを、実施例2と同一の方法と条件により、筒中プラスチック(株)製ポリカーボネート樹脂板ポリカエースECK100の3mm厚みを5×5cmに切り出したものに張りつけアクリルフィルムをラミネートしたポリカーボネート板とした。

【0058】

比較例2

鐘淵化学(株)製アクリル系フィルム「サンデュレン 008NCP」の50μm厚みのものを、旭化成(株)製デラグラスA No. 999の3mm厚みを

5×5cm角に切り出したものに張りつけ加熱プレス装置を使用して、実施例4と同一の条件と方法により熱プレスしてアクリルフィルムをラミネートしたアクリル樹脂板とした。

【0059】

比較例3

住友ベークライト製硬質塩ビフィルムの50μm厚みのものを、積水化学（株）製透明硬質ポリ塩化ビニル樹脂板の3mm厚みを5×5cm角に切り出したものに実施例3と同一の方法と条件により張り付け塩ビフィルムをラミネートした硬質塩化ビニル板とした。

【0060】

（光触媒活性の評価）

サンプル1～10の試料と比較例の試料を用いて、以下に示すような評価を行い、表1に示す結果を得た。

【0061】

1) 耐汚染性（防汚特性）

5cm×5cm角に切り出した試料を、一般道路（トラック通行量500～1000台／日程度）に面したフェンスに光触媒を担持していない同種同サイズのブランク試料とともに張りつけ、3ヶ月後試料表面の汚染の度合いを冷暗所に保管した比較対照試料を基準として分光色差計により評価した。

3ヶ月後の変色の度合ΔE増加	評価
5以下	A
5～10	B
10～20	C
20以上	D

【0062】

2) トリオレイン分解特性（油分解活性）

5cm角に切り出した試料にキムワイプを使用して、トリオレイン（和光純薬製試薬特級）を0.1mg/cm²になるよう塗布した後、温度25℃相対湿度70%の恒温恒湿槽中に入れ市販の15Wブラックライト蛍光灯を照射して、試

料面でUV-A領域の紫外線が $3\text{ mW}/\text{cm}^2$ の強度になるよう光源と試料面との距離を調節した。光照射時間に対するトリオレインの減少量を精密天秤により定量しトリオレイン分解活性を求めた。

5日経過後のトリオレイン残存率(%)	評価
10%以下	A ($18\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{日}$ 以上)
50~10%	B ($10\sim18\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{日}$)
75~50%	C ($5\sim10\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{日}$)
95~75%	D ($1\sim5\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{日}$)
95%以上	E ($1\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{日}$ 以下)

【0063】

3) 抗菌性評価

5cm角に切りだした試料を80%エタノールで消毒し150℃で乾燥して滅菌後、予め前培養と希釈を行って菌濃度を 10^5 個/mlに調節しておいた大腸菌の菌液を0.2ml試料面に滴下しインキュベーター内にセットした。白色蛍光灯(15W×2本、光源との距離10cm)の光を照射したもの、及び光照射を全く行わなかったもの、の2種の光照射条件で各々4個の試料をセットした。所定時間後(1、2、3、4時間後)に試料を取り出し、滅菌生理食塩水に浸した滅菌ガーゼで試料上の菌液を拭き取り、拭き取った滅菌ガーゼを10mlの滅菌生理食塩水に入れ十分攪拌した。この上澄み菌液をオートクレーブ滅菌した95mmφのシャーレ寒天培地に植え付け、36℃24Hr培養後大腸菌のコロニー数を計数した。インキュベーターに入れるまでの操作を全く同一にした基準菌数測定用試料を同一の方法により調製し、滅菌生理食塩水の上澄み液をシャーレ寒天培地に植え付けて24Hr培養後の大腸菌のコロニー数を計数した。その数値を基準にして各試料の所定時間後における大腸菌の生存率を算出した。4時間経過後の蛍光灯の光を照射した試料の大腸菌の残存率により評価し、評価基準は以下の通りとした。

4時間後の大腸菌残存率	評価
20%以下	A
20~40%	B

40～60%	C
60～80%	D
80%以上	E

【0064】

4) 防カビ性

耐汚染性の評価に使用した試料表面の緑色のカビの発生の程度を以下の基準で冷暗所に保管した試料と比較対照することにより評価した。

試料表面のカビの発生の度合い	評価
殆ど発生が認められない	A
一部僅かに発生が認められる	B
明らかに発生が認められる	C

【0065】

(付着性の評価)

J I S K 5400に規定する碁盤目テープ法試験により、付着性の評価を行った。切り傷の間隔を2mmとし、ます目の数を25コとした。評価点数は、J I S K 5400に記載の基準で行った。

【0066】

(耐久性の評価)

担持した試料にブラックライトで紫外線強度 3 mW/cm^2 の光を温度 40°C 湿度90%の恒温恒湿槽内で1000時間照射後、J I S K 5400に規定の碁盤目テープ法による付着性を測定し、耐久性の評価とした。評価点数は、付着性評価と同じである。

【0067】

【表1】

サンプルNo.	耐汚染性	油分解活性	抗菌性	防カビ性	付着性	耐久性
サンプル1	B	B	B	B	10	10
サンプル2	B	C	B	B	10	10
サンプル3	B	B	B	B	10	10
サンプル4	B	B	B	B	10	10
サンプル5	B	B	B	B	10	10
サンプル6	B	B	A	A	10	10
サンプル7	B	B	B	B	10	10
サンプル8	B	C	B	B	10	10
サンプル9	B	C	B	B	10	10
サンプル10	B	B	B	B	10	10
比較例1	D	E	E	C	—	—
比較例2	D	E	E	C	—	—
比較例3	D	E	E	C	—	—
比較例4	D	D	C	C	10	6

【0068】

比較例4

WO97-134に記載された実施例48に準じて、接着層用の塗布液としてシリコン含有量20%のアクリルシリコン樹脂エマルジョン水溶液に乾燥接着層中の SiO_2 含有量が10%となるよう触媒化成(株)製カタロイドSI-350を添加して全体としての乾燥固形分を20%に調整した。また光触媒層塗布液として日本エアロジル社の光触媒用酸化チタンP-25を固形分として30%、触媒化成(株)製シリカゾルカタロイドSI-30を固形分として20%、日産化学(株)製アルミナゾルー200を乾燥固形分として10%、シリコン含有量20重量%のアクリルシリコン樹脂エマルジョン水溶液を不揮発残分として35%、シランカップリング剤として日本ユニカー(株)製トリ(β -メトキシエト

キシ) ビニルシランを不揮発残分として5%を全体として10%の乾燥残分になるよう調製した。これらの塗布液を用いて、康井精機(株)製マイクログラビア印刷機を使用して三菱レイヨン(株)製アクリルフィルム「アクリブレンHBS-006」50 μ m厚のフィルムに塗布したが、接着層の乾燥硬化が不十分で成膜することはできなかった。そこで、卓上型バーコーターで同じ接着層の塗布液と光触媒層の塗布液を使用して三菱レイヨン(株)製の上述のアクリルフィルム上に塗工し、乾燥温度80℃で乾燥したが、乾燥時間は1時間必要であった。この光触媒担持アクリルフィルムを、筒中プラスチック(株)製ポリカーボネート樹脂板ポリカエースEC100の3mm厚みを10×10cm角に切り出したものに張りつけ、実施例2と同様の方法と条件により熱ラミネート加工した。この熱ラミネート加工したポリカーボネート樹脂板の耐汚染性、油分解活性、抗菌性、防カビ性、付着性、耐久性は表1に示した通りである。このサンプルでは光触媒活性及び耐久性に劣っていた。このように、接着層塗布液にシランカップリング剤を含有することなく調製されたこの光触媒担持フィルムの透明ポリカーボネートへの適用は不適切なものであった。

【0069】

【発明の効果】

本発明の光触媒担持フィルムをラミネート加工した樹脂構造体は、高い光触媒活性を有し、耐久性に優れ、防汚、抗菌、防カビ等を目的とする、各種建築材料用、屋外看板、屋外表示板、道路周辺設備、屋内建材、室内器具、厨房器具、トイレ洗面設備等に使用可能で、かつ価格性能比に優れている。また、本発明による接着層と光触媒層を設けた光触媒担持フィルムは、生産性も高く毎分数m以上の速度で成膜できる上に、この光触媒担持フィルムを各種樹脂基体にラミネート加工する際も加工条件を最適化することによって毎分数m以上の高速度で加工できる。

【図面の簡単な説明】

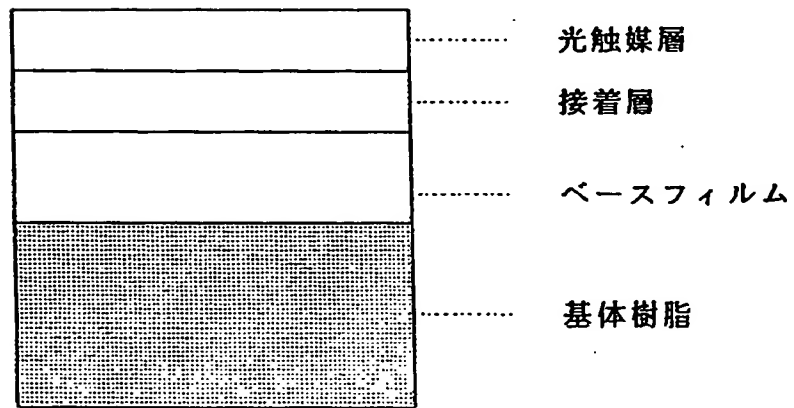
【図1】

本発明の光触媒担持フィルムをラミネートした樹脂構造体断面の模式図である。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた消臭、防汚、抗菌、防カビ等の効果を有する光触媒担持フィルムがラミネート加工された樹脂構造体を提供すること。

【解決手段】 高分子樹脂フィルムに、硬化剤としてシランカップリング剤が添加された接着層塗布液を塗布・乾燥した後、この接着層に光触媒層塗布液を塗布・乾燥して、高分子樹脂フィルム上に接着層を介して光触媒層を担持した光触媒担持フィルムを調製し、この光触媒担持フィルムを加熱加圧処理によって樹脂基体の表面にラミネート加工する。

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000004307
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 593088898
【住所又は居所】 茨城県北茨城市磯原町磯原1274
【氏名又は名称】 ニッソー樹脂株式会社

【代理人】

申請人
【識別番号】 100107984
【住所又は居所】 東京都港区赤坂2丁目8番11号 第11赤坂葵ビル502 廣田特許事務所
【氏名又は名称】 廣田 雅紀

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004307]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
氏 名	日本曹達株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [593088898]

1. 変更年月日	1993年 4月12日
[変更理由]	新規登録
住 所	茨城県北茨城市磯原町磯原1274
氏 名	ニッソー樹脂株式会社

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)REC'D 14 JAN 2000
WIPO PCT
57

出願人又は代理人 の書類記号 CASE NO. 561	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP98/04981	国際出願日 (日.月.年) 05.11.98	優先日 (日.月.年) 07.11.97
国際特許分類(IPC) Int. Cl. B32B15/08, B32B27/00		
出願人(氏名又は名称) 日本曹達株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 02.04.99	国際予備審査報告を作成した日 04.01.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 鴨野 研一 印	4S 7148
電話番号 03-3581-1101 内線 3473		

国際予備審査報告

国際出願番号 PCT/J P 98/04981

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- | | | |
|-------------------------------------|----------------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書 | 第 _____ ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ 項、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ 項、 | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ 項、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 請求の範囲 | 第 _____ 項、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ ページ/図、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 図面 | 第 _____ ページ/図、 | 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ ページ、 | 出願時に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ ページ、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> 明細書の配列表の部分 | 第 _____ ページ、 | 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。
 上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

1

1

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲

1-22

有

請求の範囲

無

進歩性 (IS)

請求の範囲

1-22

有

請求の範囲

無

産業上の利用可能性 (IA)

請求の範囲

1-22

有

請求の範囲

無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

光触媒担持フィルムが大気中温度25℃、相対湿度70%の状態でUV-A領域の紫外線を3mW/cm²照射した時にトリオレインを分解し得る光触媒活性を有するようにした点は、国際調査報告に列記された文献のいずれにも記載されてなく、当業者にとって自明なことでもない。

